

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-041281

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl.

H05B 33/02

G09K 11/06

G09F 9/30

(21)Application number : 03-216518

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 02.08.1991

(72)Inventor : NAKANO TATSUO  
YAMAZAKI SEIICHI  
HARA HIROYUKI  
KATO KAZUO  
ASAI SHINICHIRO

## (54) ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve a defect lowering the life of an organic thin film electroluminescent element which is quickly and acceleratedly deteriorated because of moisture and the like produced by heating caused when the element is driven.

CONSTITUTION: An organic thin film electroluminescent element provided with an electroluminescent material layer including at least, one kind of an organic compound, is held in an inert liquid compound composed of carbon fluoride including dehydrating agent while being interposed between an anode and a cathode, at least, either one of which is transparent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-41281

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/02		8815-3K		
C 0 9 K 11/06		Z 6917-4H		
G 0 9 F 9/30	3 6 5 D	7926-5G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-216518

(22)出願日 平成3年(1991)8月2日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 中野 辰夫

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化  
学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 山崎 清一

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化  
学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 原 裕幸

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化  
学工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光装置

(57)【要約】

【目的】 有機薄膜電界発光素子を駆動すると発熱する。この発熱で水分等を原因とする素子の劣化が急速に促進されて耐久性が低下する欠点を改良する。

【構成】 少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種類の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子を脱水剤を含有する弗素化炭素からなる不活性液状化合物中に保持する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種類の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子を、脱水剤を含有する弗素化炭素からなる不活性液状化合物中に保持することを特徴とする電界発光装置。

【請求項2】脱水剤が合成ゼオライトである請求項1記載の電界発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電極間に電界発光性有機層を設けた素子で、平面光源や表示装置に利用される有機薄膜電界発光装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、有機化合物で電解発光物質を原料とした電界発光素子（EL素子）は、安価で大きな面積のフルカラー表示装置を実現するものとして注目を集めている。例えば、有機化合物としてアントラセンやペリレン等の縮合多環芳香族系を原料として、LB膜法や真空蒸着法で薄膜化した有機薄膜素子が開発され、その発光特性が研究されている。しかし、従来の有機薄膜EL素子は駆動電圧が高く、かつその発光輝度の効率が無機薄膜EL素子のそれに比べて低かった。また有機薄膜EL素子は、発光時の劣化も著しく実用レベルのものではなかった。ところが、最近、有機薄膜を2層構造にした新しいタイプの有機薄膜EL素子が報告され、強い関心を集めている（アプライド、フィジックス、レターズ、51巻、913ページ、1987）。報告によれば、駆動電圧6～7Vで数100cd/m<sup>2</sup>輝度を得ている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この有機薄膜EL素子は電流駆動型であるために、電極間に高電流を流さなければならない。その結果該EL素子は、ジュール熱による発熱で素子の劣化を加速し、著しい場合には素子が破壊する。また、本発明者らは、水分が該EL素子の劣化を引き起こす大きな原因の1つであることを見出した。本発明は、以上述べたような原因で著しく劣化する従来の有機薄膜EL素子の事情に鑑みてなされたものであり、有機薄膜EL素子を高度に脱水できる特定の液に保持することにより、劣化の原因となる水分を取り除き電極間に電流を流す際に発生するジュール熱を極力抑えて、有機薄膜EL素子の耐久性を向上させた有機薄膜電界発光装置を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種類の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子を、脱水剤を含有する弗素化炭素からなる不活性液状化合物中に保持することを特徴とする電界発光装置である。

【0005】本発明に用いる有機薄膜EL素子は、陽極と有機化合物からなる有機電界発光物質層、又は陽極と無機半導体及び有機化合物からなる電界発光物質並びに陰極を基本構成としている。そして陽極は、例えば金、白金、パラジウム等の金属薄膜又は錫、インジウム-錫等の酸化膜が用いられ、透明であるとなお好ましい。また陰極は、真空蒸着が可能な固体金属であれば、金属が単独蒸着でも共蒸着でもかまわない。

【0006】また電極間に設けられる有機化合物からなる有機電界発光物質とは、例えば、正孔輸送剤と電子輸送発光剤、又は正孔輸送剤、発光剤及び電子輸送剤、さらに前記組み合わせからなる物質間又は該組み合わせからなる物質と層間で成分が連続して変化する傾斜構造部分を示すもの、及び該組み合わせからなる物質の混合物である。

【0007】正孔輸送剤の具体例としては、芳香族アミン誘導体、ポリインデン誘導体、ポリアニリン誘導体、フタロシアニン、ポリビニルフタロシアニン、オキサジアゾール誘導体、その他の正孔輸送能を有する化合物及びこれらの混合物や他のポリマーへの高濃度混合物等でp型半導性を示す有機化合物である。

【0008】次に電子輸送剤の具体例としては、2-(4-tert-Butylphenyl)-1,2,3-oxadiazole 及び5,10,15,20-tetra(x)porphyrinでx=2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、4-キノジル基、6-キノジル基及びキノキサリル基等でn型半導体的性質を示す化合物である。

【0009】さらに電子輸送発光剤の具体例としては、オキシシンと金属の錯体、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン及び電子輸送剤を混合した発光性有機化合物等がある。また発光性有機化合物としては、紫外線を照射して蛍光を発生する多くの化合物が含まれる。

【0010】そして電極間に設けられる電界発光性物質は、例えば（1）p型無機半導体薄膜と有機電子輸送発光剤、（2）p型無機半導体薄膜と有機発光剤及び有機電子輸送剤、（3）p型無機半導体薄膜と有機正孔輸送剤及び有機電子輸送発光剤、（4）p型無機半導体薄膜、有機正孔輸送剤、有機発光剤及び有機電子輸送剤、更に（5）p型無機半導体薄膜と前記有機物質の混合薄膜である。p型無機半導体薄膜の具体例としては、P型無定型シリコン及びP型無定型炭化シリコン等がある。そして上記の化合物は、それぞれの性質を有する代表的なものであり、本発明はこれらに限定されるものでない。

【0011】次に本発明に使用する脱水剤は、脱水能が強力な固体であれば全て使用することができ、例えば、合成ゼオライト、シリカゲル、無水塩化カルシウム、無水硫酸カルシウム、ゼオライト等多数のものがある。特に、合成ゼオライトは組成が一定であり、純粋なこと及

び形状を選択できること等から好ましい脱水剤である。上記の化合物は、脱水剤として代表的なものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0012】また本発明に使用する弗素化炭素からなる不活性液状化合物としては、液状弗素化炭素化合物であれば種々の沸点のものが使用できる。しかし、実用上低沸点の液体は封止に特別な技術を必要とし、また封止材料も蒸気圧に対抗する材料及び構造が必要となる。好ましくは沸点50℃以上の液状弗素化炭素化合物である。そして具体的な例は、住友スリーエム社から市販されて

いる商品名フロリナートFC-72（沸点56℃）、フロリナートFC-84（沸点80℃）、フロリナートFC-77（沸点97℃）、フロリナートFC-75（沸点102℃）フロリナートFC-40（沸点155℃）、フロリナートFC-43（沸点174℃）及びフロリナートFC-70（沸点215℃）が挙げられる。

【0013】脱水剤を含有した液状弗素化炭素化合物中に電界発光素子を浸漬する方法は、例えば（1）透明な容器に例えば小穴を有する容器に入れた乾燥剤を投入し、片隅に保持して、次いで液状弗素化炭素化合物を入れ、電極端子を付けた電界発光素子を投入して、電極を引出し、蓋をしてシールする方法、（2）例えば乾燥剤を充填した小穴を有する軟質パイプを、電極端子が付いた電界発光素子の周囲に置き、少なくとも一方が透明なプラスチックのシートで両面を覆い、電極端子がプラスチック外に出るように袋状にシールし、液状弗素化炭素化合物を注入後、注入口をシールする方法、（3）乾燥剤を充填した小穴を有する軟質パイプを電極端子を付けた電界発光素子の周囲に配置して、非発光側に、注入口の付いた一方が開いた箱体を電極端子が外に出るよう

な配置で接合して、注入口から液状弗素化炭素化合物を注入後、注入口をシールする方法が使用できる。そして浸漬容器にフィン等の熱交換部品が付けられれば、更に好ましい。また液状弗素化炭素化合物は、電界発光素子を浸漬する前に、乾燥した不活性ガスを吹き込む等の操作で、脱酸素処理をしておく、酸素の影響を抑えることができる。

【0014】次いで、電界発光素子を浸漬した液状弗素化炭素化合物のパッケージ方法は、少なくとも電界発光素子の発光面側が透明である容器になるように、設計したものが好ましい。また、電界発光素子の光を取り出さない側のみ液状弗素化炭素化合物を浸漬するように封止するのも必要箇所のみへの適用とする点では好ましい方法である。

【0015】電界発光素子を浸漬した液状弗素化炭素化合物のパッケージ材料は、液状弗素化炭素化合物が化学的にも極めて安定であるため、多くの物質が使用可能である。更に、接合材料及び接着剤等についてもパッケージ材料同様多くの材料が使用できる。

【0016】この様に、本発明は実用上重要な多くの特

徴を有しているが、最も重要な点は、電界発光素子の劣化を加速する発熱を効果的に除去できることと、本発明の強力な脱水剤を含有する液状弗素化炭素化合物に浸漬することにより、組み立て時の取扱い中や電界発光素子及び電極端子等から持ち込まれる電界発光素子の劣化原因の1つである水分が除去されることにあり、加えて、弗素化炭素化合物が化学的に極めて安定な液体であること等により、電界発光素子の劣化が改良されることを特徴とする有機薄膜電界発光装置である。

#### 【0017】

【作用】有機薄膜電界発光素子も改良されてきたとは云え、光への変換効率は微々たるもので、電流の大部分は熱として放射される。無機化合物に比べ有機化合物は熱に対して弱く、結晶化や物質によっては分解する場合もある。一般的な反応のように、発生する熱が劣化反応を加速すると考えられるから、前記素子から発生する熱を効果的に除去することにより、素子の劣化を飛躍的に改良すると推定される。この様な考えに基づき、熱に対する問題解決のために鋭意研究したところ、本発明は、液状弗素化炭素化合物に電界発光素子を浸漬することで熱の問題が解決出来ることを見出した。更に、液状弗素化炭素化合物が効果的に金属蒸着で形成した電極の変質を効果的に防止し、かつ、有機化合物からなる正孔輸送剤や電子輸送発光剤等の有機薄膜層を全く変化させない性質を有し、飛躍的に劣化が改良されることを見出した。しかし、実際の電界発光装置を組み立てる上で、雰囲気から混入する水分及び素子、電極端子及び配線等から水分が混入してしまい、本来の効果が激減してしまう。そこで本発明者らは、素子の劣化の原因となる極く微量の水分も取り去るよう鋭意研究した結果、強力な脱水剤を液状弗素化炭素化合物に含有させることが有効であることを突き止め本発明に至った。

【0018】本発明に使用する弗素化炭素からなる不活性液状化合物は、完全に弗素化された構造を有しているため、無色、透明及び無臭の不活性で低粘度の液体で大きな絶縁耐力を有し、かつ熱伝導性はシリコン油の2倍、強制送風冷却と比較すると5倍の能力がある。更に、水も油もほとんど溶解しない性質を有しており、電極間に設けられている有機化合物で形成された有機薄膜層を溶解することもない。更に、本発明のごとく脱水剤を液状弗素化炭素化合物に含有させることにより、電界発光素子の劣化が進行しにくい特性に加えて、劣化の原因となる組み立て時に持ち込まれる水分をも除去するために実用的に優れた特性を有する有機薄膜電界発光装置が得られる。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

#### 実施例1

基板ガラスに1000ÅのITO（酸化インジウム酸

化錫膜)膜を形成した透明電極付きガラス基板(松崎真空社製)をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、エタノール中で煮沸処理した。更に、空気組成のプラズマ処理をした。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 $5 \times 10^{-6}$  torr の真空度で N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下TPDという)を200 Å蒸着し、引続きTPDと8-オキシキノリンのアルミニウム錯体(以下Alq<sub>3</sub>という)との成分が連続して変化する濃度勾配を持つ部分(傾斜構造部)100 Åを形成し、引続きAlq<sub>3</sub>を200 Å蒸着した。更に、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)を10:1の原子比で2000 Å共蒸着して有機薄膜電界発光素子を作製した。作製した素子は、電極引出し端子を介して配線を引出したこれら一式を、液状弗素化炭素化合物(住友スリーエム社製:商品名「フロリナートFC-43」、沸点174℃、流動点-50℃)100ml中に1gの合成ゼオライト(東ソー社製:商品名「ゼオラム」)を添加した溶液中に浸漬して直流で駆動した結果、最高輝度7200 cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を観察した。また、電流密度10.2 mA/cm<sup>2</sup>、発光輝度80 cd/m<sup>2</sup>の条件で

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 和男

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

は140時間後も輝度の低下はなかった。

#### 【0020】比較例1

実施例1で作成した有機薄膜電界発光素子を $8 \times 10^{-5}$  torr のガラスベルジャー型真空容器中で約500 cd/m<sup>2</sup>で駆動させたところガラス基板の破れを伴う素子破壊が発生した。開放後、素子の状態を調べたところ、素子が非常に熱くなっていた。

#### 【0021】比較例2

実施例1で作成した有機薄膜電界発光素子を大気中で直流駆動させたところ、駆動電圧19Vで最高輝度2500 cd/m<sup>2</sup>をピークに輝度が低下し23Vで破壊した。更に、発光輝度80 cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させた結果、20時間後には陰極金属が変質して大きな非発光部が形成された。

#### 【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば信頼性が大幅に改善された有機薄膜電界発光装置が提供される。このように、本発明により有機薄膜電界発光素子を実用レベルまで引き上げることができ、その工業的価値は高いものである。

(72)発明者 浅井 新一郎

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内